

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019432

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C01G 25/00

B01D 11/00

B01J 19/00

C04B 35/49

H01B 3/12

(21)Application number : 11-196291

(71)Applicant : YAMAMOTO TORU
IGARI MASAMICHI

(22)Date of filing : 09.07.1999

(72)Inventor : YOSHIDA SHIGEO
IGARI HATSUMI
MORIMOTO MASAO
IGARI MASAFUMI

(54) FORMATION OF PZT FILM WITH SUPERCRITICAL DRYING TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for forming a ferroelectric thin film consisting of a PZT [plumbum (lead) ziconate titanate] composition by a sol-gel method, or more specifically, a formation process of a PZT film that is a homogeneous thin film having required transparency, electrical insulation properties and ferroelectricity as an electro-optic material, which process is capable of forming such a homogeneous thin film by a sol-gel method without causing any cracks in the thin film.

SOLUTION: This process comprises: dissolving at least one lead alkoxide, one zirconium alkoxide and one titanium alkoxide in an organic solvent to obtain a solution; adding a hydrolysis inhibitor and, if necessary, a binder to the solution to form a PZT composition; coating a substrate with the PZT composition; and thereafter subjecting the coated substrate to supercritical drying treatment using CO₂ or H₂O and heat treatment, or alternatively, subjecting the coated substrate to supercritical drying treatment using H₂O while blowing O₂ into the system. Thus, the objective PZT film having transparency, electrical insulation properties and ferroelectricity can be formed without causing any cracks in the film, peeling of the film, or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the PZT film characterized by applying to a substrate the PZT constituent which comes to add a binder in the solution made to dissolve a kind of lead alkoxide, zirconium alkoxide, and titanium alkoxide in an organic solvent at least, respectively a hydrolysis inhibitor and if needed, and carrying out supercritical drying processing using CO₂ or H₂O.

[Claim 2] It is the formation approach of the PZT film characterized by performing supercritical drying processing using said H₂O in the formation approach of the PZT film according to claim 1, blowing O₂.

[Claim 3] The formation approach of the PZT film characterized by heat-treating in 20 - 60 minutes, and in air at 400-700 degrees C after said supercritical drying processing in the formation approach of the PZT film according to claim 1.

[Claim 4] It is the formation approach of the PZT film characterized by performing supercritical drying processing using said CO₂ for 1 to 8 hours by 31.1-150 degrees C and 80 - 200 kgf/cm² in the formation approach of the PZT film according to claim 1 or 3.

[Claim 5] It is the formation approach of the PZT film characterized by performing supercritical drying processing using said H₂O for 0.5 to 6 hours by 374.1-700 degrees C and 218.3 - 400 kgf/cm² in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 3.

[Claim 6] It is the formation approach of the PZT film characterized by said lead alkoxide, zirconium alkoxide, and a titanium alkoxide being lead-G n-butoxide, zirconium-tetra--n-butoxide, and titanium-tetra--n-butoxide, respectively in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 5.

[Claim 7] It is the formation approach of the PZT film characterized by the component ratio of the lead in said PZT constituent, a zirconium, and titanium being Pb:Zr:Ti=2:1:1 in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 6.

[Claim 8] It is the formation approach of the PZT film characterized by said organic solvent being lower alcohol or toluene in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 7.

[Claim 9] It is the formation approach of the PZT film characterized by said organic solvent being isopropyl alcohol in the formation approach of the PZT film according to claim 8.

[Claim 10] It is the formation approach of the PZT film characterized by said hydrolysis inhibitor being alkanolamine or an acetylacetone in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 9.

[Claim 11] It is the formation approach of the PZT film characterized by said alkanolamine being diethanolamine in the formation approach of the PZT film according to claim 10.

[Claim 12] the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 11 -- setting -- said hydrolysis inhibitor -- the total number of mols of said lead alkoxide, zirconium alkoxide, and a titanium alkoxide -- receiving -- 1-3molEq -- the formation approach of the PZT film characterized by using.

[Claim 13] It is the formation approach of the PZT film characterized by said binder being hydroxypropylcellulose in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 12.

[Claim 14] It is the formation approach of the PZT film characterized by said substrate consisting of quartz glass, a silicon single crystal, platinum, a magnesia single crystal, or strontium titanate in the formation approach of the PZT film according to claim 1 to 13.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of the PZT film using a sol-gel method which has the transparency, the electric insulation, and the ferroelectricity which are demanded especially as an opto electronics material about the approach of forming the ferroelectricity thin film which consists of a PZT constituent with a sol-gel method, and can form a homogeneous thin film, without producing a crack.

[0002]

[Description of the Prior Art] Titanic-acid lead zirconate (PZT) is known as ferroelectricity ceramics, and is widely applied to the piezoelectric device etc. In order to use for an electro-optics application by using PZT as an electron device, the thin film of PZT which has transparency in addition to electric insulation and a ferroelectricity is needed. The gaseous-phase method and the liquid phase process are tried as the manufacture approach of such PZT film.

[0003] In the case of the gaseous-phase method, the sputtering method which can form membranes at low temperature especially is used, but in order to crystallize a ferroelectricity perovskite phase, 500-600-degree C heat treatment is required, and the description of low-temperature membrane formation is not valid. Moreover, when forming the film which contains plural elements like three metal components of PZT, it is difficult for the presentation used as a target and the presentation of the spatter film to shift, and to constitute the purpose presentation.

[0004] In a liquid phase process, only by dissolving the metallic compounds of three components, since homogenization is difficult and a crack and segregation arise at the time of spreading and baking, it has not resulted in utilization.

Although the liquid phase process using a sol-gel method is tried by using a metal alkoxide as a start raw material in recent years, since hydrolysis of each metal alkoxide differs from the rate of a polymerization, heterogeneity precipitate generates, or a problem arises in the plural crystal structures of the generation film in many cases, and the process of desiccation and baking is complicated and is not stabilized. Furthermore, by this approach, at the time of baking, Pb of PZT will be spread and a function will fall.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the formation approach of the PZT film using a sol-gel method which has the formation approach by the sol-gel method of the ferroelectricity thin film which consists of a PZT constituent especially the transparency demanded as an opto electronics material, electric insulation, and a ferroelectricity, and can form a homogeneous thin film, without producing a crack.

[0006]

[Means for Solving the Problem] An example is taken by the above-mentioned purpose. Wholeheartedly as a result of research this invention persons At least a kind of lead alkoxide, zirconium alkoxide, and titanium alkoxide in the solution dissolved in the organic solvent, respectively After applying to a substrate a hydrolysis inhibitor and the PZT constituent which comes to add a binder if needed, using CO₂ or H₂O, supercritical drying processing is carried out and it heat-treats, Or blowing O₂, by carrying out supercritical drying processing using H₂O, it discovered that the PZT film with transparency, electric insulation, and a ferroelectricity could be formed, and hit on an idea to this invention.

[0007] That is, since deliquoring is completed without the frame of the minerals in the film contracting by permuting the solvent which remains in a PZT constituent by supercritical fluid, the formation approach of the PZT film of this invention has transparency, electric insulation, and a ferroelectricity, without producing a crack, peeling, etc., and is characterized by obtaining the homogeneous PZT film. In order to perform supercritical drying processing with low temperature and high pressure comparatively, the film which the adhesion of the spreading film improved and maintained the gestalt before supercritical drying processing can be formed, and Pb is not spread at the time of desiccation.

[0008] Although a metal alkoxide shows the reactivity of different hydrolysis according to a metal class, and a polymerization, it can form the homogeneous PZT film with a desired presentation ratio in this invention by reducing the hydrolysis rate of each metal alkoxide using a hydrolysis inhibitor, and stabilizing a solution.

[0009] Heat treatment advances oxidation reaction and crystallization, and in order to form an oxide thin film, it is performed at an elevated temperature among air. When carrying out a multilayer coating tip using an approach including heat treatment, coating-supercritical drying processing-baking is repeated and is performed.

[0010] When carrying out supercritical drying processing using H₂O, blowing O₂, since oxidation reaction advances to desiccation and coincidence and baking is completed by crystallization accompanying it, the above-mentioned heat treatment is unnecessary. This approach is suitable for the multilayer coating tip of the PZT film.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The formation approach of the PZT film by the sol-gel method of this invention [1] The process which prepares a PZT constituent, the process which applies [2] PZT constituent to a substrate, And it consists of a process which carries out supercritical drying processing using H₂O, carrying out supercritical drying processing after desiccation using CO₂ or H₂O at 40 degrees C, blowing the process heat-treated further for [3] paint films, and blowing O₂ for ordinary temperature - [3'] paint film after desiccation at ordinary temperature -40 degree C. Hereafter, each process of [1]- [3'] is explained.

[0012] [1] It is desirable to add a hydrolysis inhibitor to the sol solution made to dissolve a kind of lead alkoxide, zirconium alkoxide, and titanium alkoxide in an organic solvent at least, respectively in process this invention which prepares a PZT constituent, to agitate at 23-30 degrees C for 0.5 to 2 hours, to add a binder if needed further, to agitate at 23-30 degrees C for 0.5 to 2 hours, and to prepare a PZT constituent.

[0013] As for the lead alkoxide, the zirconium alkoxide, and the titanium alkoxide which are used by this invention, it is desirable that they are lead-G n-butoxide, zirconium-tetra--n-butoxide, and titanium-tetra--n-butoxide, respectively, and, as for a component ratio, it is desirable that it is Pb:Zr:Ti=2:1:1. Moreover, the solvent in which these are dissolved has desirable lower alcohol or toluene, such as isopropyl alcohol. The toluene solution which contains a metal alkoxide and a hydrolysis inhibitor first is prepared, and toluene may be continuously permuted by isopropyl alcohol etc. As for the concentration of the total metal alkoxide in a solution, it is desirable that it is 0.1 - 1.0 mol/l.

[0014] As a hydrolysis inhibitor, it is desirable to use alkanolamine or acetylacetones, such as diethanolamine. a hydrolysis inhibitor -- the total number of mols of said metal alkoxide -- receiving -- 1-3molEq -- using is desirable. As for a binder, it is desirable that it is hydroxypropylcellulose.

[0015] [2] Apply the process which applies a PZT constituent to a substrate, next the obtained PZT constituent at least to one side of a substrate. It may pull up and you may coat with a DIP coating method. It is optimal to use quartz glass for mentioning quartz glass, a silicon single crystal, platinum, a magnesia single crystal, strontium titanate, etc. as an usable substrate (base material) by this invention, and forming the cheap PZT film easily especially.

[0016] In case a PZT constituent is applied at least to one side of a substrate, as for the thickness of a paint film, it is desirable that it is 2-10 micrometers.

[0017] [3] The constituent which carries out supercritical drying processing after desiccation using CO₂ or H₂O at ordinary temperature -40 degree C, and heat-treats a paint film further and which carried out process spreading is dried at ordinary temperature -40 degree C, and put this into a high-pressure extract cel, carry out supercritical drying processing using CO₂ or H₂O, permute a residual solvent by supercritical fluid, further, among air, heat-treat at an elevated temperature and form an oxide film. It is desirable to perform desiccation at ordinary temperature -40 degree C for 5 - 30 minutes.

[0018] When performing supercritical drying processing using CO₂ (critical temperature of 31.1 degrees C, critical pressure 75.2 kgf/cm²), by 31.1 degrees C - 150 degrees C and 80 - 200 kgf/cm², more preferably, CO₂ is permuted by 31.1 degrees C - 120 degrees C and 100 - 200 kgf/cm², and CO₂ permutes the residual solvent in sink gel with a paint film front face for 2 to 4 hours for 1 to 8 hours. Then, by decompressing and lowering a cel, CO₂ is removed and it considers as hybrid dry gel.

[0019] On the other hand, when performing supercritical drying processing using H₂O (critical temperature of 374.1 degrees C, critical pressure 218.3 kgf/cm²), by 374.1-700 degrees C and 218.3 - 400 kgf/cm², more preferably, H₂O is permuted by 374.1-500 degrees C and 218.3 - 300 kgf/cm², and H₂O permutes the residual solvent in sink gel with a paint film front face for 0.5 to 2 hours for 0.5 to 6 hours. Then, by decompressing and lowering a cel, H₂O is removed and it considers as hybrid dry gel.

[0020] It is desirable to heat-treat at 400-700 degrees C preferably, and to form a PZT oxide film after supercritical drying processing and among air. Preferably, for 20 - 60 minutes, although heat treatment carries out for 20 - 40 minutes more preferably, the film which heat-treating for 30 minutes at 500 degrees C shows desirable ferroelectricity P-E

hysteresis RISHISU is obtained, and it is especially desirable.

[0021] [3'] While permuting a residual solvent by supercritical fluid by carrying out supercritical drying processing using H₂O, drying the constituent which carries out supercritical drying processing of the paint film using H₂O while blowing O₂ after desiccation at ordinary temperature -40 degree C and which carried out process spreading at ordinary temperature -40 degree C, putting this into a high-pressure extract cel, and blowing O₂, oxidation reaction and crystallization are completed. It is desirable to perform desiccation at ordinary temperature -40 degree C for 5 - 30 minutes.

[0022] The conditions of supercritical drying processing, actuation, etc. are the same as the supercritical drying processing which used H₂O of a publication in a process [3], and are good for it. After supercritical drying processing, by decompressing and lowering a cel, H₂O and O₂ are removed and a PZT oxide film is formed. In this case, heat treatment becomes unnecessary. Supercritical drying [processing / using H₂O / supercritical drying] processing using short-time deed and H₂ accompanied by [after permuting a residual solvent by supercritical fluid to some extent] entrainment of O₂ O may be performed without blowing O₂ probably.

[0023] Thickness is 2-10 micrometers, and the PZT film of this invention formed as mentioned above has the transparency demanded as an opto electronics material, and shows the outstanding electric insulation and the outstanding ferroelectricity.

[0024]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to them.

[0025] the toluene solution of example 1 lead-G n-butoxide, zirconium-tetra--n-butoxide, and titanium-tetra--n-butoxide -- a component ratio -- weighing capacity mixing was carried out so that it might be set to Pb:Zr:Ti=2:1:1, and it agitated for 5 minutes at 25 degrees C. Next, the total number of mols of the above-mentioned metal alkoxide and the diethanolamine of equimolar were added, and it agitated at 25 degrees C for 1 hour. Then, toluene was permuted by isopropyl alcohol, and the concentration of the total metal alkoxide prepared the solution of 0.1 mol/l, added hydroxypropylcellulose as a binder, agitated at 25 degrees C for 2 hours, and prepared the PZT constituent. The presentation of this PZT constituent is shown in Table 1.

[0026]

Table 1 Presentation of PZT constituent of example 1 Weight % mole ratio Lead-G n-butoxide 2.19 2 Zirconium-tetra--n-butoxide 1.19 1 Titanium-tetra--n-butoxide 1.05 1 Diethanolamine 1.30 4 Hydroxypropylcellulose 1.00 toluene 0.00 isopropyl alcohol 93.27 Sum total 100.00 [0027] The obtained PZT constituent was pulled up and coated with 10 cm/min. with the DIP coating method on the platinum substrate, and it dried for 10 minutes at 40 degrees C using the air ambient atmosphere furnace. Subsequently, this was put into the high-pressure extract cel, supercritical drying processing was carried out for 2 hours using CO₂ by 40 degrees C and 80 kgf/cm², it heat-treated for 30 minutes at 500 degrees C among air further, and the PZT film was formed. The thickness of this PZT film was 3 micrometers. When the spatter coat of the golden electrode was carried out to the front face of the obtained PZT film, the P-E hysteresis was drawn on the oscilloscope by 60Hz using the SOYA tower circuit and it asked for the remanence and the coercive electric field from the intersection with vertical axes and a horizontal axis, the remanence was 18.0microC/cm² and the coercive electric field was 35.OKV/cm.

[0028] The PZT constituent was prepared like the example 1 except having used the diethanolamine of the three-mol equivalent to the total number of mols of an example 2 metal alkoxide. The presentation of this PZT constituent is shown in Table 2.

[0029]

Table 2 Presentation of PZT constituent of example 2 Weight % mole ratio Lead-G n-butoxide 2.13 2 Zirconium-tetra--n-butoxide 1.16 1 Titanium-tetra--n-butoxide 1.03 1 Diethanolamine 3.80 12 Hydroxypropylcellulose 1.00 Toluene 0.00 Isopropyl alcohol 90.88 Sum total 100.00 [0030] The PZT film was formed like the example 1 using the obtained PZT constituent except having performed supercritical drying processing using CO₂ by the temperature of 80 degrees C, and pressure 160 kgf/cm² for 1 hour. The thickness of this PZT film was 2 micrometers. As a result of asking for the remanence and coercive electric field of the PZT film which were obtained like an example 1, the remanence was 16.2microC/cm² and the coercive electric fields were 32.4 kV/cm.

[0031] The PZT constituent was prepared like the example 1 except having replaced with example 3 diethanolamine and having used the acetylacetone. The presentation of this PZT constituent is shown in Table 3.

[0032]

Table 3 Presentation of PZT constituent of example 3 Weight % mole ratio Lead-G n-butoxide 2.19 2 Zirconium-tetra--n-butoxide 1.19 1 Titanium-tetra--n-butoxide 1.05 1 Acetylacetone 1.24 4 Hydroxypropylcellulose 1.00 Toluene 0.00

Isopropyl alcohol 93.33 Sum total 100.00 [0033] The PZT film was formed like the example 2 using the obtained PZT constituent. The thickness of this PZT film was 2 micrometers. As a result of asking for the remanence and coercive electric field of the PZT film which were obtained like an example 1, the remanence was 15.3microC/cm² and the coercive electric fields were 38.8 kV/cm.

[0034] After pulling up and coating with 10 cm/min. the PZT constituent obtained like example 4 example 1 with the DIP coating method on the platinum substrate and drying for 10 minutes at 40 degrees C using an air ambient atmosphere furnace, supercritical drying processing was carried out for 1 hour using H₂O by 400 degrees C and 250 kgf/cm², heat treatment was further performed for 30 minutes at 500 degrees C among air, and the PZT film was formed. The thickness of this PZT film was 2 micrometers. As a result of asking for the remanence and coercive electric field of the PZT film which were obtained like an example 1, the remanence was 20.6microC/cm² and the coercive electric fields were 25.5 kV/cm.

[0035] After pulling up and coating with 10 cm/min. the PZT constituent obtained like example 5 example 1 with a DIP coating method on a platinum substrate and drying for 10 minutes at 40 degrees C using an air ambient atmosphere furnace, while carrying out supercritical drying processing for 30 minutes using H₂O by 500 degrees C and 250 kgf/cm² first and blowing O₂ into a container further Supercritical drying processing was carried out for 2 hours using H₂O by 500 degrees C and 350 kgf/cm², and the PZT film was formed. The thickness of this PZT film was 2 micrometers. As a result of asking for the remanence and coercive electric field of the PZT film which were obtained like an example 1, the remanence was 23.4microC/cm² and the coercive electric fields were 23.0 kV/cm.

[0036] The PZT film was formed like the example 1 except not performing supercritical drying processing using example of comparison 1 CO₂. The thickness of this PZT film was 2 micrometers. As a result of asking for the remanence and coercive electric field of the PZT film which were obtained like an example 1, the remanence was 14.0muC/cm² and the coercive electric fields were 45.3 kV/cm.

[0037] The remanence and coercive electric field of the PZT film which were formed in the above-mentioned example and the example of a comparison are collectively shown in Table 4.

Table [] 4 a remanence (muC/cm²) Coercive electric field (kV/cm) Example 1 18.0 35.0 Example 2 16.2 32.4 Example 3 15.3 38.8 Example 4 20.6 25.5 Example 5 23.4 23.0 Example 1 of a comparison 14.0 45.3 [0038] The PZT film formed by the approach of this invention has a high remanence, i.e., high spontaneous polarization, and Table 4 shows that it is the outstanding ferroelectric which can reverse polarization by slight electric field.

[0039]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, the formation approach of the PZT film of this invention can form the homogeneous thin film of PZT, without producing a crack. The PZT film obtained by the approach of this invention has transparency, electric insulation, and strong conductivity, and is very useful to an opto electronics material etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19432

(P2001-19432A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001. 1. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ド* (参考)
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00	4 D 0 5 6
B 0 1 D 11/00		B 0 1 D 11/00	4 G 0 3 1
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	K 4 G 0 4 8
			Z 4 G 0 7 5
C 0 4 B 35/49		H 0 1 B 3/12	3 0 1 5 G 3 0 3
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-196291	(71) 出願人	000179579 山本 亨 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内
(22) 出願日	平成11年7月9日 (1999. 7. 9)	(71) 出願人	000118888 井狩 雅道 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内
		(72) 発明者	吉田 重夫 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内
		(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 超臨界乾燥処理による P Z T 膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 PZT組成物からなる強誘電性薄膜をゾル-ゲル法により形成する方法、特に電気光学材料として要求される透明性、電気絶縁性及び強誘電性を有し、かつ均質な薄膜をクラックを生じることなく形成することができる、ゾル-ゲル法を用いたPZT膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 本発明の方法では、それぞれ少なくとも一種の鉛アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドを有機溶媒に溶解させた溶液に、加水分解抑制剤、及び必要に応じてバインダーを添加してなるPZT組成物を基板に塗布した後、CO₂又はH₂Oを用いて超臨界乾燥処理し熱処理するか、或いはO₂を吹き込みながらH₂Oを用いて超臨界乾燥処理する。本発明によればクラック、剥がれ等を生じることなく透明性、電気絶縁性及び強誘電性を有するPZT膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 それぞれ少なくとも一種の鉛アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドを有機溶媒に溶解させた溶液に、加水分解抑制剤、及び必要に応じてバインダーを添加してなるPZT組成物を基板に塗布し、CO₂又はH₂Oを用いて超臨界乾燥処理することを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のPZT膜の形成方法において、前記H₂Oを用いた超臨界乾燥処理はO₂を吹き込みながら行うことを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のPZT膜の形成方法において、前記超臨界乾燥処理の後、400～700℃で20～60分間、空气中で熱処理することを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は 3 に記載のPZT膜の形成方法において、前記CO₂を用いた超臨界乾燥処理は、31.1～150℃、80～200kgf/cm²で1～8時間行うことを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記H₂Oを用いた超臨界乾燥処理は、374.1～700℃、218.3～400kgf/cm²で0.5～6時間行うことを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記鉛アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドはそれぞれ鉛-ジ-n-ブトキシド、ジルコニウム-テトラ-n-ブトキシド及びチタン-テトラ-n-ブトキシドであることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記PZT組成物中の鉛、ジルコニウム及びチタンの成分比はPb:Zr:Ti=2:1:1であることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記有機溶媒は低級アルコール又はトルエンであることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載のPZT膜の形成方法において、前記有機溶媒はイソプロピルアルコールであることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記加水分解抑制剤はアルカノールアミン又はアセチルアセトンであることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 11】 請求項 10 に記載のPZT膜の形成方法において、前記アルカノールアミンはジエタノールアミンであることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記加水分解抑制剤は前記鉛アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドの総モル数に対して1～3モル当量用いることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記バインダーはヒドロキシプロピルセルロースであることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれかに記載のPZT膜の形成方法において、前記基板は石英ガラス、シリコン単結晶、白金、マグネシア単結晶又はチタン酸ストロンチウムからなることを特徴とするPZT膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PZT組成物からなる強誘電性薄膜をゾル-ゲル法により形成する方法に関し、特に電気光学材料として要求される透明性、電気絶縁性及び強誘電性を有し、かつ均質な薄膜をクラックを生じることなく形成することができる、ゾル-ゲル法を用いたPZT膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は強誘電性セラミックスとして知られており、圧電性デバイス等に広く応用されている。PZTを電子デバイスとして電気光学用途に用いるために、電気絶縁性及び強誘電性に加え透明性を有するPZTの薄膜が必要とされている。このようなPZT膜の製造方法として気相法や液相法が試みられている。

【0003】気相法の場合、特に低温で成膜可能なスパッタリング法が用いられているが、強誘電性ペロブスカイト相に結晶化させるために500～600℃の熱処理が必要であり、低温成膜の特徴が活きていない。また、PZTの3つの金属成分の如く多元元素を含む膜を形成する場合は、ターゲットとする組成とスパッタ膜の組成とがずれることがあり、目的組成を構成するのが難しい。

【0004】液相法では、3成分の金属化合物を溶解するだけでは均質化が困難であり、塗布及び焼成時にクラックや偏析が生じるため、実用化に到っていない。近年、金属アルコキシドを出発原料としてゾル-ゲル法を用いた液相法が試みられているが、各金属アルコキシドの加水分解及び重合の速度が異なるために、不均質沈殿が生成したり生成膜の多元結晶構造に問題が生じることが多く、かつ乾燥及び焼成の工程が複雑で安定しない。更にこの方法では焼成時にPZTのPbが拡散し機能が低下してしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、PZT組成物からなる強誘電性薄膜のゾル-ゲル法による形成方法、特に電気光学材料として要求される透明性、電気絶縁性及び強誘電性を有し、かつ均質な薄膜をクラックを生じることなく形成することができる、ゾル-ゲル法を用いたPZT膜の形成方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、それぞれ少なくとも一種の鉛アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドを有機溶媒に溶解させた溶液に、加水分解抑制剤、及び必要に応じてバインダーを添加してなるPZT組成物を基板に塗布した後、CO₂又はH₂Oを用いて超臨界乾燥処理し熱処理すること、或いはO₂を吹き込みながらH₂Oを用いて超臨界乾燥処理することにより、透明性、電気絶縁性及び強誘電性を持つPZT膜が形成できることを発見し、本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明のPZT膜の形成方法は、PZT組成物中に残存する溶媒を超臨界流体で置換することにより、膜中の無機質の骨格が収縮することなく脱溶媒が完了するので、クラック、剥がれ等を生じることなく透明性、電気絶縁性及び強誘電性を有し、均質なPZT膜が得られることを特徴とする。超臨界乾燥処理は比較的低温かつ高圧で行うため、塗布膜の密着性が向上し超臨界乾燥処理前の形態を保った膜を形成でき、また乾燥時にPbが拡散しない。

【0008】金属アルコキシドは金属の種類に応じて異なる加水分解及び重合の反応性を示すが、本発明では加水分解抑制剤を用いて各金属アルコキシドの加水分解速度を低下させ溶液を安定化することにより、所望の組成比を持つ均質なPZT膜が形成できる。

【0009】熱処理は酸化反応及び結晶化を進行させ、酸化物薄膜を形成するために空气中、高温で行う。熱処理を含む方法を用いて多層コーティングする場合はコーティング-超臨界乾燥処理-焼成を繰り返し行う。

【0010】O₂を吹き込みながらH₂Oを用いて超臨界乾燥処理する場合、乾燥と同時に酸化反応が進行し、それに伴う結晶化により焼成が完了するので上記熱処理は必要ない。この方法はPZT膜の多層コーティングに適している。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のゾル-ゲル法によるPZT膜の形成方法は、〔1〕PZT組成物を調製する工程、

〔2〕PZT組成物を基板に塗布する工程、及び〔3〕塗膜を常温～40℃で乾燥後、CO₂又はH₂Oを用いて超臨界乾燥処理し、更に熱処理する工程、或いは〔3'〕塗膜を常温～40℃で乾燥後、O₂を吹き込みながらH₂Oを用いて超臨界乾燥処理する工程からなる。以下、〔1〕～〔3'〕の各工程について説明する。

【0012】〔1〕PZT組成物を調製する工程
本発明では、それぞれ少なくとも一種の鉛アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドを有機溶媒に溶解させたゾル溶液に、加水分解抑制剤を加え23～30℃で0.5～2時間攪拌し、更に必要に応じてバインダーを添加し23～30℃で0.5～2時間攪拌してPZT組成物を調製するのが好ましい。

【0013】本発明で用いる鉛アルコキシド、ジルコニ

ウムアルコキシド及びチタンアルコキシドは、それぞれ鉛-ジ-n-ブトキシド、ジルコニウム-テトラ-n-ブトキシド及びチタン-テトラ-n-ブトキシドであるのが好ましく、成分比はPb:Zr:Ti=2:1:1であるのが好ましい。また、これらを溶解させる溶媒はイソプロピルアルコール等の低級アルコール又はトルエンが好ましい。まず金属アルコキシド及び加水分解抑制剤を含むトルエン溶液を調製し、続いてトルエンをイソプロピルアルコール等で置換してもよい。溶液中の総金属アルコキシドの濃度は0.1～1.0mol/lであるのが好ましい。

【0014】加水分解抑制剤として、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン又はアセチルアセトンを用いるのが好ましい。加水分解抑制剤は前記金属アルコキシドの総モル数に対して1～3モル当量用いるのが好ましい。バインダーはヒドロキシプロピルセルロースであるのが好ましい。

【0015】〔2〕PZT組成物を基板に塗布する工程次に、得られたPZT組成物を基板の少なくとも片面に塗布する。ディップコーティング法で引き上げコーティングしてもよい。本発明で使用可能な基板（基材）としては、石英ガラス、シリコン単結晶、白金、マグネシア単結晶、チタン酸ストロンチウム等が挙げられ、特に、容易に安価なPZT膜を形成するには石英ガラスを用いるのが最適である。

【0016】PZT組成物を基板の少なくとも片面に塗布する際、塗膜の厚さは2～10μmであるのが好ましい。

【0017】〔3〕塗膜を常温～40℃で乾燥後、CO₂又はH₂Oを用いて超臨界乾燥処理し、更に熱処理する工程塗布した組成物を常温～40℃で乾燥し、これを高圧抽出セルに入れ、CO₂又はH₂Oを用いて超臨界乾燥処理して残存溶媒を超臨界流体と置換し、更に空气中、高温で熱処理し酸化膜を形成する。常温～40℃での乾燥は5～30分間行うのが好ましい。

【0018】CO₂（臨界温度31.1℃、臨界圧力75.2kgf/cm²）を用いて超臨界乾燥処理を行う場合、好ましくは31.1℃～150℃、80～200kgf/cm²で1～8時間、より好ましくは31.1℃～120℃、100～200kgf/cm²で2～4時間、CO₂を塗膜表面に流しゲル中の残存溶媒をCO₂で置換する。続いて、セルを減圧、降温することによりCO₂を除去してハイブリッドドライゲルとする。

【0019】一方、H₂O（臨界温度374.1℃、臨界圧力218.3kgf/cm²）を用いて超臨界乾燥処理を行う場合、好ましくは374.1～700℃、218.3～400kgf/cm²で0.5～6時間、より好ましくは374.1～500℃、218.3～300kgf/cm²で0.5～2時間、H₂Oを塗膜表面に流しゲル中の残存溶媒をH₂Oで置換する。続いて、セルを減圧、降温することによりH₂Oを除去してハイブリッドドライゲルとする。

【0020】超臨界乾燥処理後、空气中、好ましくは400～700℃で熱処理してPZT酸化膜を形成するのが好ましい。熱処理は好ましくは20～60分間、より好ましくは20

～40分間行うが、500℃で30分間熱処理するのが、望ましい強誘電性P-Eヒステリシスを示す膜が得られ、特に好ましい。

【0021】〔3'〕塗膜を常温～40℃で乾燥後、O₂を吹き込みながらH₂Oを用いて超臨界乾燥処理する工程塗布した組成物を常温～40℃で乾燥し、これを高圧抽出セルに入れ、O₂を吹き込みながらH₂Oを用いて超臨界乾燥処理することにより、残存溶媒を超臨界流体と置換すると共に酸化反応及び結晶化を完了する。常温～40℃での乾燥は5～30分間行うのが好ましい。

【0022】超臨界乾燥処理の条件、操作等は工程

〔3〕中に記載のH₂Oを用いた超臨界乾燥処理と同様でよい。超臨界乾燥処理後、セルを減圧、降温することにより、H₂O及びO₂を除去してPZT酸化膜を形成する。この場合は熱処理は不要となる。まずO₂を吹き込まずにH₂Oを用いた超臨界乾燥処理を短時間行い、ある程度残存溶媒を超臨界流体で置換してから、O₂の吹き込みを伴うH₂Oを用いた超臨界乾燥処理を行ってもよい。

【0023】上記のように形成した本発明のPZT膜は、

表1 実施例1のPZT組成物の組成

	重量%	モル比
鉛-ジ-n-ブトキシド	2.19	2
ジルコニウム-テトラ-n-ブトキシド	1.19	1
チタン-テトラ-n-ブトキシド	1.05	1
ジエタノールアミン	1.30	4
ヒドロキシプロピルセルロース	1.00	
トルエン	0.00	
イソプロピルアルコール	93.27	
合計	100.00	

【0027】得られたPZT組成物を白金基板上にディップコーティング法で10cm/min.で引き上げコーティングし空気雰囲気炉を用いて40℃で10分間乾燥した。次いでこれを高圧抽出セルに入れ、40℃、80kgf/cm²で2時間、CO₂を用いて超臨界乾燥処理し、更に空气中、500℃で30分間熱処理し、PZT膜を形成した。このPZT膜の膜厚は3μmであった。得られたPZT膜の表面に金電極をスパッタコートしソーヤタワー回路を用いて60HzでP-Eヒステリシスをオシロスコープ上に描き、垂直軸及び水平軸

表2 実施例2のPZT組成物の組成

	重量%	モル比
鉛-ジ-n-ブトキシド	2.13	2
ジルコニウム-テトラ-n-ブトキシド	1.16	1
チタン-テトラ-n-ブトキシド	1.03	1
ジエタノールアミン	3.80	12
ヒドロキシプロピルセルロース	1.00	
トルエン	0.00	
イソプロピルアルコール	90.88	
合計	100.00	

【0030】得られたPZT組成物を用いて、CO₂を用いた超臨界乾燥処理を温度80℃、圧力160kgf/cm²で1時間行

膜厚が2～10μmであり、電気光学材料として要求される透明性を有し、優れた電気絶縁性及び強誘電性を示す。

【0024】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0025】実施例1

鉛-ジ-n-ブトキシド、ジルコニウム-テトラ-n-ブトキシド及びチタン-テトラ-n-ブトキシドのトルエン溶液を成分比Pb:Zr:Ti=2:1:1となるように秤量混合し、25℃で5分間攪拌した。次に上記金属アルコキシドの総モル数と等モルのジエタノールアミンを加え、25℃で1時間攪拌した。続いてトルエンをイソプロピルアルコールで置換して総金属アルコキシドの濃度が0.1mol/lの溶液を調製し、バインダーとしてヒドロキシプロピルセルロースを添加し、25℃で2時間攪拌してPZT組成物を調製した。このPZT組成物の組成を表1に示す。

【0026】

との交点から残留分極及び抗電界を求めたところ、残留分極は18.0μC/cm²、抗電界は35.0KV/cmであった。

【0028】実施例2

金属アルコキシドの総モル数に対して3モル当量のジエタノールアミンを用いた以外は実施例1と同様にしてPZT組成物を調製した。このPZT組成物の組成を表2に示す。

【0029】

った以外は実施例1と同様にしてPZT膜を形成した。このPZT膜の膜厚は2μmであった。得られたPZT膜の残留

分極及び抗電界を実施例 1 と同様求めた結果、残留分極は $16.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $32.4 \text{KV}/\text{cm}$ であった。

【0031】実施例 3

ジェタノールアミンに代えてアセチルアセトンを用いた

表 3 実施例 3 の PZT 組成物の組成

	重量%	モル比
鉛-ジ-n-ブトキシド	2.19	2
ジルコニウム-テトラ-n-ブトキシド	1.19	1
チタン-テトラ-n-ブトキシド	1.05	1
アセチルアセトン	1.24	4
ヒドロキシプロピルセルロース	1.00	
トルエン	0.00	
イソプロピルアルコール	93.33	
合計	100.00	

【0033】得られた PZT 組成物を用いて、実施例 2 と同様にして PZT 膜を形成した。この PZT 膜の膜厚は $2 \mu\text{m}$ であった。得られた PZT 膜の残留分極及び抗電界を実施例 1 と同様求めた結果、残留分極は $15.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $38.8 \text{KV}/\text{cm}$ であった。

【0034】実施例 4

実施例 1 と同様にして得られた PZT 組成物を白金基板上にディップコーティング法で $10 \text{cm}/\text{min.}$ で引き上げコーティングし空気雰囲気炉を用いて 40°C で 10 分間乾燥した後、 400°C 、 $250 \text{kgf}/\text{cm}^2$ で 1 時間、 H_2O を用いて超臨界乾燥処理し、更に空气中、 500°C で 30 分間熱処理を行い、PZT 膜を形成した。この PZT 膜の膜厚は $2 \mu\text{m}$ であった。得られた PZT 膜の残留分極及び抗電界を実施例 1 と同様に求めた結果、残留分極は $20.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $25.5 \text{KV}/\text{cm}$ であった。

【0035】実施例 5

実施例 1 と同様にして得られた PZT 組成物を白金基板上

表 4

	残留分極 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	抗電界 (KV/cm)
実施例 1	18.0	35.0
実施例 2	16.2	32.4
実施例 3	15.3	38.8
実施例 4	20.6	25.5
実施例 5	23.4	23.0
比較例 1	14.0	45.3

【0038】表 4 より、本発明の方法により形成した PZT 膜は高い残留分極、すなわち高い自発分極を有し、わずかな電界により分極が反転可能な優れた強誘電体であることがわかる。

【0039】

以外は実施例 1 と同様にして PZT 組成物を調製した。この PZT 組成物の組成を表 3 に示す。

【0032】

にディップコーティング法で $10 \text{cm}/\text{min.}$ で引き上げコーティングし空気雰囲気炉を用いて 40°C で 10 分間乾燥した後、まず 500°C 、 $250 \text{kgf}/\text{cm}^2$ で 30 分間、 H_2O を用いて超臨界乾燥処理し、更に容器内に O_2 を吹き込みながら 500°C 、 $350 \text{kgf}/\text{cm}^2$ で 2 時間、 H_2O を用いて超臨界乾燥処理し、PZT 膜を形成した。この PZT 膜の膜厚は $2 \mu\text{m}$ であった。得られた PZT 膜の残留分極及び抗電界を実施例 1 と同様に求めた結果、残留分極は $23.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $3.0 \text{KV}/\text{cm}$ であった。

【0036】比較例 1

CO_2 を用いた超臨界乾燥処理を行わない以外は実施例 1 と同様にして PZT 膜を形成した。この PZT 膜の膜厚は $2 \mu\text{m}$ であった。得られた PZT 膜の残留分極及び抗電界を実施例 1 と同様に求めた結果、残留分極は $14.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $45.3 \text{KV}/\text{cm}$ であった。

【0037】上記実施例及び比較例で形成した PZT 膜の残留分極及び抗電界を表 4 にまとめて示す。

【発明の効果】以上詳述したように本発明の PZT 膜の形成方法は、均質な PZT の薄膜をクラックを生じることなく形成することができる。本発明の方法により得られる PZT 膜は透明性、電気絶縁性及び強導電性を有し、電気光学材料等に極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 B 3/12	3 0 1	C 0 4 B 35/49	Y
(72)発明者 井狩 初美 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内		F ターム(参考) 4D056 AB05 AB17 AC24 BA16 CA01 CA18 CA21 CA22 CA39 DA01 DA02 DA06	
(72)発明者 森本 政雄 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内		4G031 AA11 AA12 AA32 BA09 CA08 CA04	
(72)発明者 井狩 雅文 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株 式会社中戸研究所内		4G048 AA02 AB01 AB02 AB05 AB08 AC02 AD02 AE08 4G075 AA24 BB03 CA02 CA05 CA62 CA65 CA66 5G303 AA10 AB20 BA03 CA01 CB25 CB35 CB39 DA02	